ZUR KENNTNISS

DES

X Y L O L S.

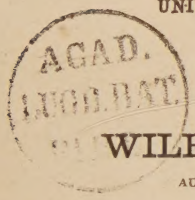
INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN



VON

WILHELM AHRENS

AUS ROHRSEN BEI HAMELN.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1867.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0076

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternommen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben für das meinen Untersuchungen geschenkte Interesse und den mir während derselben stets bereitwilligst ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Eintheilung der organischen Chemie in die Familie der Fettkörper und die der aromatischen Substanzen geschah zwar anfänglich wegen gewisser Analogien im Vorkommen und in den Eigenschaften der Verbindungen, ihre tiefere Begründung hat dieselbe jedoch erst gefunden durch die in neuerer Zeit aufgestellten Ansichten über die Constitution der aromatischen Substanzen. Letztere sind namentlich durch ihren hohen Kohlenstoffgehalt charakterisirt, denn in ihren einfachsten Verbindungen treten mindestens sechs Atome Kohlenstoff auf. Die von Kekulé [1]) aufgestellte Theorie, welche auf die Werthigkeit der Elemente begründet ist, sucht in einer ungezwungenen und sehr sinnreichen Weise von der innern Constitution der hierher gehörigen Verbindungen Rechenschaft zu geben. Nimmt man mit Kekulé in allen aromatischen Substanzen einen Kern von sechs Atomen Kohlenstoff an, die sich zu einer geschlossenen Kette verbunden haben, so kann man sich die vier Verwandtschaftseinheiten eines jeden Kohlenstoffatoms so verbunden denken, dass sich abwechselnd je eine oder zwei Affinitäten zweier benachbarter Atome gegenseitig gesättigt haben. Sind in dem Kerne die sechs noch freien Verwandtschaftseinheiten durch einwerthige Wasserstoffatome vertreten, so gelangt man zu der einfachsten aromatischen Verbindung, dem Benzol, welches sich durch seine grosse Beständigkeit auszeichnet, indem es der Einwirkung der heftigsten Reagentien zu widerstehen vermag.

Kekulé stützte sich bei der Entwickelung seiner Ansichten hauptsächlich auf die kurze Zeit vorher von Fittig

---

[1]) Ann. 137, 129.

in Gemeinschaft mit Tollens [1]), Glinzer [2]) und Ernst [3]) ausgeführten Arbeiten über die synthetische Bildung der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe und der zu diesen in naher Beziehung stehenden aromatischen Verbindungen. Indem dieselben von der Monobromverbindung des Benzols ausgingen, diese mit Jodmethyl und Natrium behandelten, stellten sie durch successive Vertretung von Wasserstoff des Benzols durch das einwerthige Radical Methyl die ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen dar, die bislang nur durch Destillation aus dem Steinkohlentheer erhalten waren.

Hiernach lassen sich diese Verbindungen als methylirte Benzole auffassen, wie leicht aus folgenden rationellen Formeln zu ersehen ist:

Benzol = C^6H^6

Toluol = C^7H^8 = $C^6H^5(CH^3)$ = Methylbenzol

Xylol = C^8H^{10} = $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ = Dimethylbenzol

Cumol = C^9H^{12} = $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ = Trimethylbenzol

Von hoher Bedeutung für den Beweis der Richtigkeit der von Kekulé aufgestellten Theorie waren die Resultate, die wir einem genaueren Studium der Oxydationsproducte dieser Kohlenwasserstoffe zu verdanken haben. Die Einwirkung von Sauerstoff erstreckt sich nur auf die nicht so innig mit einander verbundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Methylkerns, welcher dabei unter Austritt von Wasser sich in das Radical CO^2H = Carboxyl (Baeyer) verwandelt.

Die Zahl der Seitenketten giebt hiernach die theoretisch mögliche Anzahl von Säuren an und alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette, sie möge Methyl,

[1]) Ann. 131, 303.
[2]) Zeitschr. für Chem. N. F. I, 4.
[3]) ibid. N. F. I, 572.

Aethyl oder ein beliebiges anderes damit homologes Radical sein, liefern bei der Oxydation Benzoësäure.

Beilstein und Yssel de Schepper [1]) zeigten durch ihre Untersuchungen, dass das Xylol zwei ganz verschiedene Säuren liefert. Sie erhielten durch Einwirkung von Salpetersäure Toluylsäure und bei Behandlung des Xylols mit Chromsäure und Schwefelsäure Terephtalsäure.

Auf dieselbe Weise resultirte aus dem Diäthylbenzol Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure, nach den Versuchen von Koenig [2]).

Beim Cumol sind theoretisch drei verschiedene Säuren möglich. Beilstein und Hirzel [3]) gelang es jedoch nur, selbst bei Anwendung der kräftigsten Oxydationsmittel zwei Methylatome zu oxydiren, sie erhielten nur die zweibasische Insolinsäure.

Das Mesitylen, ein dem Cumol isomerer Kohlenwasserstoff, liefert nach Fittig [4]) eine dreibasische Trimesinsäure, hiernach muss also das Mesitylen drei oxydirbare Seitenketten enthalten.

Aus diesen Betrachtungen geht zur Genüge die grosse Bedeutung der Oxydationsproducte für die Entscheidung der Frage über Constitution, so wie für die Nachweisung der Identität von Kohlenwasserstoffen, die auf ganz verschiedenem Wege erhalten wurden, hervor.

Nachfolgende Tabelle giebt das Oxydationsgesetz anschaulich wieder:

---

[1]) Dissert.
[2]) Dessen Dissert.
[3]) Zeitschr. für Chem. 503.
[4]) ibid. II, 518.

Kohlenwasserstoffe.	Säuren		
	Mono-	Di-	Tricarbonsäure
C^6H^6 Benzol			
$C^7H^8 = C^6H^5(CH^3)$ Toluol	$C^6H^5(CO^2H)$ Benzoësäure		
$C^8H^{10} = {}^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ Xylol	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$ Toluylsäure	$C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$ Terephtals.	
$C^8H^{10} = C^6H^5(C^2H^5)$ Aethylbenzol	$C^6H^5(CO^2H)$ Benzoës.		
$C^9H^{12} = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ Cumol	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO^2H\end{cases}$ Xylylsäure	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CO^2H\\CO^2H\end{cases}$ Insolins.	$C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\CO^2H\end{cases}$?
$C^9H^{12} = C^6H^5(C^3H^7)$ Propylbenzol	$C^6H^5(CO^2H)$ Benzoës.		
$C^9H^{12} = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$ Aethylmethylbenzol	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$?	$C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$	
$C^9H^{12} = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$? Mesitylen	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO^2H\end{cases}$ Mesitylens.	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CO^2H\\CO^2H\end{cases}$?	$C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\CO^2H\end{cases}$ Trimesins.

Endlich waren es die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n-6}$, deren Studium man in letzterer Zeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat, die ebenfalls für die Begründung dieser Theorie von Bedeutung wurden. Theoretisch liess sich eine Menge von isomeren Verbindungen voraussehen, deren wirkliche Existenz aber erst durch experimentelle Untersuchungen dargethan werden konnte.

Substituirt man den Wasserstoff der methylirten Benzole durch Cl oder Br, so entstehen, je nachdem man denselben im Benzolkern oder Methylkern ersetzt, zwei verschiedene, aber isomere Körper. Kekulé [1]) constatirte zuerst die Existenz zweier Monobromtoluole:

$C^6H^4Br(CH^3)$ und $C^6H^5(CH^2Br)$
Bromtoluol Brombenzyl.

Geitner und Beilstein [2]) zeigten die directe Darstellung zweier Monochlortoluole aus dem Toluol, entsprechend den Bromverbindungen. Bei Einleitung von Cl in kalt gehaltenes Toluol ging die Substitution vorzugsweise im Hauptkern vor sich, während bei Behandlung von siedendem Toluol mit Cl es umgekehrt der Fall war. Dennoch war die Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Erst in dem von Hugo Müller [3]) entdeckten Verfahren, durch geringen Zusatz von Jod die Substitution im Methylkerne zu verhindern, wie in der leichten Zersetzbarkeit der Derivate, wo die Vertretung in der Seitenkette erfolgt war, durch eine weingeistige Kalilösung, war der Weg der Reindarstellung der Chlorsubstitutionsproducte gegeben, von denen folgende dargestellt sind beim Toluol:

Chlortoluol $C^6H^4Cl(CH^3)$.
Chlorbenzyl $C^6H^5(CH^2Cl)$.
Dichlortoluol $C^6H^3Cl^2(CH^3)$.
Chlorbenzylchlorid $C^6H^4Cl(CH^2Cl)$.
Chlorobenzol $C^6H^5(CHCl^2)$.

[1]) Ann. 137. 129.
[2]) Zeitschr. für Chem. N. F. II, 17.
[3]) Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1862, 99.

In Bezug auf die vorhin angegebene Darstellungsmethode wurden von Vollrath [1]) entsprechende Chlorderivate des Xylols erhalten.

Monochlorxylol $= C^6H^3Cl \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$

Chlortolyl $= C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$

Gechlortes Chlortolyl $= C^6H^3Cl \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$?

Dichlorxylol $= C^6H^2Cl^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ } Hollemann

Trichlorxylol $= C^6HCl^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ }

Von analogen Bromverbindungen ist nur das zuerst von Wahlforss dargestellte Monobromxylol genauer bekannt.

Riche und Bérard [2]) liessen ebenfalls Br auf Xylol einwirken. Als sie ein Gemisch von Xylol und Br vier Tage sich selbst überliessen, dann der Behandlung mit Kali und Wasser unterwarfen, gingen aus diesem Versuche nur ölförmige Producte hervor. Durch Einführung der Nitrogruppe erhielten sie einen krystallinischen Körper von der Formel $C^8H^6(NO^2)Br^3$. Nach der Zusammensetzung zu schliessen, müssten sie also ein flüssiges Tribromxylol unter Händen gehabt haben. Aus obigen isomeren Derivaten kann man zum Theil durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zu einer ganz merkwürdigen Säurereihe — den sogenannten Parasäuren — gelangen, die den eigentlichen Substitutionssäuren als isomere parallel laufen.

Ihre Darstellung kann in so fern von Interesse sein, als man aus ihrer Bildungsweise mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Ursache dieser Isomerie schliessen kann. Es schien mir daher geeignet, das Verhalten des Xylols gegen Br genauer zu studiren, um die resultirenden Verbindungen weiter untersuchen zu können. Im Folgenden lege ich die Resultate meiner Untersuchungen dar.

[1]) Dessen Dissertation.

[2]) Ann. 133, 53.

I.

Monobromxylol.

Mit der Darstellung dieser Verbindung beschäftigte sich zuerst Wahlforss [1]). Die Angaben der physikalischen und physiologischen Eigenschaften seines Productes lassen jedoch auf Verunreinigung mit Brombenzyl schliessen. Fittig und Ernst [2]), welche das Monobromxylol zum Ausgangsproducte bei Darstellung ihres synthetischen Kohlenwasserstoffs in grösserer Menge herstellten, berichten daher die früheren Angaben. Die bequemste Methode, dieses Derivat ohne erheblichen Verlust an Brom zu erhalten, besteht darin, dass man das Brom mit Hülfe einer in eine feine Spitze ausgezogenen Capillarröhre einfliessen lässt. Man muss mit einem Molecul Xylol zwei Molecule Brom in Wechselwirkung treten lassen, wie man aus folgender Gleichung ersieht:

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + 2\,Br = C^6H^3\,Br \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + H\,Br$$

Die Farbe des Broms verschwindet sogleich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Ist alles Brom eingeführt, so schüttelt man mit Natronlauge, wäscht wiederholt mit Wasser aus und entwässert mit Chlorcalcium.

Indem das anfänglich gelb gefärbte Product wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen wurde, erhielt ich endlich ein farbloses, bei 203—204° siedendes, nicht zu Thränen reizendes Liquidum. Meine Beobachtungen stimmen also mit denen von Fittig und Ernst genau überein.

Derivate des Monobromxylols.

1. Monobromnitroxylol.

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, handelte es sich darum, ein Wasserstoffatom des Monobromxylols durch

[1]) Ann. 133, 46.

[2]) Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1865, 572.

die einwerthige Nitrogruppe zu vertreten. Das vorher gut entwässerte Monobromxylol wurde unter möglichster Vermeidung von Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt. Nach beendeter Einwirkung wurde wie gewöhnlich die klare Lösung mit Wasser versetzt und das Nitroproduct ausgefällt. Es setzte sich nach dem Schütteln als schweres ölförmiges Liquidum zu Boden. Es wurde hierauf gewaschen, getrocknet und ausserdem noch längere Zeit über Schwefelsäure gestellt.

Das Monobromnitroxylol ist eine gelbliche Flüssigkeit, die längere Zeit dem Lichte ausgesetzt sich röthlich färbt. Dasselbe ist bei etwa 260—265° unter theilweiser Zersetzung destillirbar.

Eine ausgeführte Verbrennung und Brombestimmung führten zu folgenden Zahlen:

0,5180 Gr. Subst. ergaben 0,7880 Gr. $C\Theta^2$ und 0,1655 Gr. $H2\Theta$.

0,5310 Gr. Subst. = 0,4350 Gr. AgBr.

		berechnet:	gefunden:
C^8	96	41,74 %	41,48 %
H^8	8	3,47 „	3,53 „
Br	80	34,78 „	34,85 „
N	14	6,09 „	—
Θ^2	32	13,92 „	—
	230	100,00	

Es folgt hieraus die Formel:

$$C^8H^2Br(N\Theta^2)\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

2. Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Monobromxylol.

Parabromtoluylsäure.

Sie ist die Homologe einer ganzen Reihe von Säuren, die in zwei Gruppen zerfallen und von denen je zwei Glieder einander isomer sind. Zur bessern Uebersicht dieser

eigenthümlichen Reihe von Säuren sollen zunächst die vorliegenden Thatsachen übersichtlich zusammengestellt werden.

Nachdem die Nitrodracylsäure, welche isomerisch mit der Nitrobenzoësäure ist, von Glénard und Baudault [1]) dargestellt war, zeigten Willbrand und Beilstein [2]), unter welchen Bedingungen die Bildung dieser Säuren vor sich gehe und Dammann [3]) erhielt bald darauf auf dem bequemeren Wege durch Oxydation des Nitrotoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die Nitrodracylsäure frei von den Verunreinigungen, die bei Oxydation mit Salpetersäure unvermeidlich waren.

In dem von Beilstein und Willbrand aufgefundenen Verfahren war also der Weg gesichert, auf dem man zur bequemen Reindarstellung dieser Säuren gelangen konnte. Hierauf bezugnehmend stellte Kreusler [4]) aus dem Nitroxylol die Paranitrotoluylsäure dar. Es lag nun auf der Hand, dass man zu den entsprechenden Chlor- und Bromsäuren gelangen musste, wenn man statt der Nitrogruppe ($N\Theta^2$) vor der Oxydation Cl oder Br einführte. Somit wurden folgende Säuren erhalten:

Chlordracylsäure (Schlun und Beilstein) [5])
Parachlortoluylsäure, Paradichlortoluylsäure } Vollrath [6])
Bromdracylsäure (Philipp und Hübner) [7])
Paramonobromtoluylsäure, Paradibromtoluylsäure } Ahrens.

Zur bessern Uebersicht sind die beiden isomeren Säurereihen hier zusammengestellt.

---

[1]) N. J. d. Pharm. 6, 255; Gmelin VI, 396.
[2]) Ann. 128, 258.
[3]) Dissertat. p. 23.
[4]) Zeitschr. für Chem. N. F. II, 370.
[5]) Ann. 139, 239.
[6]) ibid. II, 488.
[7]) Philipp, Dissertat.

Nitrobenzoësäure ($C^6H^4(NO^2)CO^2H$) Nitrodracylsäure.
Dinitrobenzoës. ($C^6H^3(NO^2)^2CO^2H$) Dinitrodracyls.?
Nitrotoluyls. ($C^6H^3(NO^2)\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Paranitrotoluyls.
Dinitrotoluyls.? ($C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Paradinitrotoluyls.?
Chlorbenzoës. ($C^6H^4Cl\ \{\ CO^2H$) Chlordracylsäure.
Dichlorbenz. ($C^6H^3Cl^2\ \{\ CO^2H$) Dichlordracyls.?
Trichlorbenzoës. ($C^6H^2Cl^3\ \{\ CO^2H$) Trichlordracyls.
Chlortoluyls. ($C^6H^3Cl\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Parachlortoluyls.
Dichlortoluyls. ($C^6H^2Cl^2\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Paradichlortoluyls.
Brombenzoës. ($C^6H^4Br\ \{\ CO^2H$) Bromdracyls.
Bromtoluyls.? ($C^6H^3Br\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Parabromtoluyls.
Dibromtoluyls.? ($C^6H^2Br^2\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$) Paradibromtoluyls.

Aus den vorliegenden Thatsachen geht mit der grössten Evidenz hervor, dass man es jetzt ganz in seiner Gewalt hat, zu welcher Säurenreihe man gelangen will. Es handelt sich nur darum, ob man erst die Oxydation ausführt und hierauf die Substitution des negativen Elementes oder Atomcomplexes vornimmt, oder ob man die Operationen in umgekehrter Weise folgen lässt. Will man sich von dieser höchst auffallenden Bildungsart wie des inneren Zusammenhanges der Elemente dieser Menge möglicher Isomeren Rechenschaft geben, so wird dies am besten dadurch erreicht, wenn man sich nach dem Vorgange von Kekulé die Frage vorlegt, ob die sechs Wasserstoffatome des Benzols als gleichwerthig oder nicht zu betrachten sind. Nimmt man dieselben als ungleichwerthig an, so werden bei Vertretung derselben durch andere Elemente zwei ganz gleich zusammengesetzte Verbindungen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften um so mehr differiren, je grösser die Abstände der eingeführten Atome oder Atomcomplexe

von einander sind. Man kann hierbei von der Betrachtung ausgehen, dass die verschiedene Lagerung der Atome in der gegenseitigen Anziehung oder Abstossung der eingeführten Elemente von den vorhandenen Seitenketten begründet sei. Wird nun durch Substitution ein negatives Element eingeführt, so wird dies von dem vorhandenen positiven Methylkerne angezogen und lagert sich in dessen unmittelbarer Nähe an. War jedoch durch Oxydation vorher der positive Methylkern in das negative Carboxyl = $C\Theta^2H$ verwandelt, so wird das eingeführte negative Element möglichst nahe an den Benzolkern rücken.

Man kann sich die Bildung der sogenannten Parasäuren folgendermassen erklären: Es werde bei der Bromirung des Xylols z. B. das Brom vom Methyl angezogen, nimmt man hierauf die Umwandlung des letzteren in CO^2H vor, so wird das Br trotzdem seinen einmal eingenommenen Platz behaupten und man erhält die Parabromtoluylsäure. Hat man dagegen erst oxydirt, so wird das eintretende Br abgestossen von dem negativen Carboxyl; in diesem Falle resultirt die Bromtoluylsäure der ersteren isomer, nicht identisch.

Eine grosse Wahrscheinlichkeit kann dieser Ansicht nicht abgesprochen werden; unser vorläufiges Streben muss jedoch dahin gerichtet sein, durch Thatsachen das Feld der Isomerie zu erweitern und dasselbe einem genauen Studium zu unterwerfen.

Darstellung der Parabromtoluylsäure.

Folgendes Gemisch ergab sich als das zweckmässigste Verhältniss: 15 Gramm Monobromxylol, 30 Gr. Kaliumbichromat und 45 Gr. Schwefelsäure, letztere wurde mit dem dreifachen Volum H^2O verdünnt. Dieses Oxydationsgemisch wurde in einem kleinen Kolben, der mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht war, drei bis vier Tage im schwachen Sieden erhalten. Nach kurzem Erhitzen zeigte die Flüssigkeit die bekannte grüne Farbe eines Gemisches von Chromsäure und Chrom-

oxyd, und nach einigen Tagen setzte sich die gebildete Säure schon als feste Kruste an den Wänden des Kolbens ab. Die Flüssigkeit war jetzt tief grün gefärbt. Ich erhitzte stärker bis zum vollen Sieden und setzte dies so lange fort, bis auf dem Oxydationsgemisch keine Oeltropfen mehr bemerkbar waren; die Operation kann dann als beendet angesehen werden.

Die Säure wurde abfiltrirt, der zusammengeballte Rückstand so lange mit kohlensaurem Natron gekocht, bis durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällung mehr hervorgebracht wurde. Die Säure wurde aus dem Natronsalze durch Chlorwasserstoffsäure als flockiger Niederschlag ausgeschieden. Da dieselbe in Wasser schwer löslich ist, suchte ich sie aus Alkohol umzukrystallisiren, um sie von etwaigen Verunreinigungen zu befreien. Ihre Krystallisationsfähigkeit ist nicht bedeutend, aus einer alkoholischen Lösung schied sie sich nur als krystallinisches Pulver ab. Im kalten Alkohol ist sie schwer löslich, während sie von siedendem in grosser Menge gelöst wird. Die aus Alkohol ausgeschiedene Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das entsprechende Salz verwandelt. Die abfiltrirten Krystalle wurden wieder in Wasser gelöst und die jetzt reine Säure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Säure wurde schliesslich im Luftbade bei 100° erhitzt, bis das Gewicht constant blieb, und analysirt.

0,1255 Gr. Substanz gaben 0,2036 Gr. $C O^2$ und 0,0399 Gr. $H^2 O$.

		Berechnet	Gefunden
C^8	96	44,65 %	44,24 %
H^7	7	3,26 „	3,53 „
Br	80	37,21 „	—
O^2	32	14,88 „	—
	215	100,00	

Der Schmelzpunkt der Parambromtoluylsäure wurde bei 205—206° gefunden. Sie ist ohne Zersetzung flüchtig und sublimirt in kleinen glänzenden Nadeln.

Zur sichern Constatirung ihrer Zusammensetzung wurde auch eine Brombestimmung ausgeführt; sie ergab folgende Zahlen:

0,3250 Gr. Subst. = 0,2852 Gr. AgBr.

			Gefunden:
C^8	96	44,65 %	—
H^7	7	3,26 „	—
Br	80	37,21 „	37,34 %
O^2	32	14,88 „	—
	215	100,00	

Die ausgeführten Analysen entsprechen also der Zusammensetzung der Parabromtoluylsäure = $C^6H^3Br \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$.

Durch folgende Gleichung lässt sich der Oxydationsvorgang übersichtlich wiedergeben:

$$C^6H^3Br \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + 3O = C^6H^3Br \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases} + H^2O$$

Monobromxylol — Parabromtoluylsäure.

Salze der Parabromtoluylsäure.

1. Parabromtoluylsaures Baryum.

Darstellung Die freie Säure wurde bis zur neutralen Reaction mit kohlensaurem Baryt gekocht. Das vom überschüssigen Baryt abfiltrirte Liquidum bis auf die Hälfte seines Volumens eingedampft. Das Salz schied sich bald in langen farblosen Nadeln aus, die im heissen Wasser bedeutend löslicher sind als im kalten.

Wasserbestimmung. In Anwendung kamen dabei 0,5805 Gr., die an der Luft getrocknet waren. Nachdem sie längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, wurden sie im Luftbade einer Temperatur von 130° ausgesetzt, bis sich das Gewicht gleich blieb.

Der Wasserverlust betrug 0,0655 Gr. entsprechend 11,283 % H^2O.

Baryumbestimmung. 0,5090 Gr. wasserfreies Salz gaben 0,2105 Gr. $BaSO^4$ = 0,1237 Gr. Ba entsprechend 24,31 % Ba.

Aus dem Procentgehalt ergiebt sich die Formel:

$$(C^8H^6BrO^2)^2Ba + 4H^2O.$$

a) für das wasserfreie Salz

	berechnet		gefunden
$2(C^8H^6BrO^2)$	428	67,19 %	—
Ba	137	21,51 „	—
$4H^2O$	72	11,30 „	11,28 %
	637	100,00	

b) für das wasserfreie Salz

	berechnet		gefunden
$2(C^8H^6BrO^2)$	428	75,75 %	—
Ba	137	24,25 „	24,31 %
	565	100,00	

2. Parabromtoluylsaures Calcium.

Darstellung und Eigenschaften. In der obigen Weise durch Kochen der freien Säure mit pulverisirtem Doppelspath dargestellt. Dies ist löslicher als das Bariumsalz und krystallisirte in langen, baumförmig verzweigten Nadeln..

Wassergehaltsbestimmung. Das lufttrockene Salz von 0,5275 Gr. verlor im Luftbade bei 130° an Wasser = 0,0558 Gr. H^2O entsprechend 10,57 %.

Calciumbestimmung. 0,4710 Gr. wasserfreie Substanz wurden wechselseitig mit oxalsaurem Ammoniak zersetzt. Der auf dem Filter gesammelte oxalsaure Kalk wurde nach dem Glühen vor dem Gebläse als Aetzkalk bestimmt. Es ergab sich 0,0411 Gr. CaO entsprechend 8,74 % Ca.

a) für das wasserhaltige Salz

	berechnet		gefunden
$2(C^8H^6BrO^2)$	428	81,99 %	—
Ca	40	7,66 „	—
$3H^2O$	54	10,35 „	10,57 % H^2O
	522	100,00	

b) für das wasserfreie Salz

	berechnet		gefunden
$2(C^8H^6BrO^2)$	428	91,45 %	—
Ca	40	8,55 „	8,74 %
	468	100,00	

Der gefundene Wassergehalt und Kalk sprechen für die Formel: $[(C^8H^6BrO^2)^2Ca + 3H^2O]$.

3. Parabromtoluylsaures Silber.

Dasselbe wurde durch doppelte Zersetzung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen. Der flockige im Wasser unlösliche Niederschlag setzte sich bald ab und wurde, wie alle Silbersalze, am Lichte erst violett, dann schwarz.

Der gesammelte Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wozu einige Zeit erforderlich ist. Die ausgeschiedene Säure wurde mit dem gefällten Chlorsilber auf ein gewogenes Filtrum gebracht und durch längeres Auswaschen mit siedendem Alkohol wurde die Säure entfernt. Das Chlorsilber wurde in bekannter Weise bestimmt.

0,363 Gr. Subst. gaben 0,1622 AgCl oder 0,1220 Gr. Ag entsprechend 33,60 % Ag.

	berechnet		gefunden
$(C^8H^6BrO^2)$	214	66,46 %	—
Ag	108	33,54 „	33,60 %
	322	100,00	

Formel: $(C^8H^6BrO^2)Ag$.

4. Aethyläther der Parabromtoluylsäure.

Die Darstellung wurde in der bekannten Weise vorgenommen, dass die freie getrocknete Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung so lange Chlorwasserstoffsäuregas eingeleitet wurde, bis keine Absorption mehr stattfand. Zur Vermeidung allzugrosser Wärme-

entwickelung war der Kolben in ein Gefäss mit kaltem Wasser gesetzt.

Nach Beendigung dieser Operation wurde die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde auf dem Sandbade im Sieden erhalten und nach dem Erkalten der Aether durch Wasser gefällt. Zur Entfernung von etwa vorhandener freien Säure wurde das von der übrigen Flüssigkeit getrennte Oel mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und hiernach wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Endlich wurde der Aether mit Chlorcalcium getrocknet, längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Er ist ein farbloses Liquidum mit nicht unangenehmen, an Citronensaft erinnerndem Geruche. Er siedet bei 270—275° und wurde bei —5° fest erhalten.

Der Analyse unterworfen wurden folgende Zahlen gewonnen:

0,3175 Gr. Substanz gaben 0,1295 Gr. H^2O und 0,5740 Gr. CO^2.

		Berechnet	Gefunden
C^{10}	120	49,38 %	49,19 %
H^{11}	11	4,53 „	4,53 „
Br	80	32,92 „	—
O^2	32	13,17 „	—
	243	100,00	

Diese Zahlen führen zu der rationellen Formel:

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6BrO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

5. Einwirkung von Salpetersäure auf Parabromtoluylsäure.

Paranitrobromtoluylsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Die vollständig getrocknete Parabromtoluylsäure wurde mit rauchender Salpetersäure unter geringer Wärmezufuhr in Lösung gebracht. Nach Verlauf der Einwirkung und nach dem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Es entstand als-

bald ein flockiger Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde.

Um sich von der Reinheit der Säure überzeugen zu können, ward diese in das Barytsalz verwandelt, welches in langen farblosen Nadeln krystallisirt. Aus ihrer Lösung wurde durch Chlorwasserstoffsäure die Paranitrobromtoluylsäure ausgeschieden und näher untersucht. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 175—176° beobachtet; hiebei wurde aber die Säure unter theilweiser Zersetzung gebräunt. Sie ist in Wasser löslicher als die Parabromtoluylsäure und wird vom kalten Alkohol in viel bedeutenderer Menge aufgenommen.

Verbrennung der Paranitrobromtoluylsäure.

0,1295 Gr. wasserfreie Säure gaben 0,1728 Gr. CO^2 und 0,0300 Gr. H^2O. Procentgehalt = 36,63 % CO^2 und 2,58 % H^2O.

		berechnet	gefunden
C^8	96	36,92 %	36,63 %
H^6	6	2,31 „	2,58 „
Br	80	30,77 „	—
N	14	5,38 „	—
O^4	64	24,62 „	—
	260	100,00	

Es folgt hieraus die Formel:

$$C^6H^2Br(NO^2)\begin{cases} CH^3 \\ CO^2H. \end{cases}$$

Salze der Paranitrobromtoluylsäure.

1. Paranitrobromtoluylsaures Baryum.

Wie oben durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhalten. Ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches daraus in prächtigen, langen, farblosen Nadeln krystallisirt. Die lufttrockenen Krystalle wurden analysirt.

Wasserbestimmung. 0,2125 Gr. wasserhaltiges Salz verloren bei 130° 0,0158 Gr. H^2O = 7,45 %.

Baryumbestimmung. 0,1935 Gr. wasserfreie Substanz gaben als $BaSO^4$ geglüht und gewogen 0,0697 Gr. $BaSO^4$ = 0,04126 Gr. Ba entsprechend 21,32 % Ba.

a) für das wasserhaltige Salz

		berechnet	gefunden
$2(C^8H^5Br(NO)^2O^2)$	518	73,06 %	—
Ba	137	19,32 „	—
$3H^2O$	54	7,62 „	7,45 %
	709	100,00	

b) für das wasserfreie Salz

		berechnet	gefunden
$2(C^8H^5Br(NO^2)O^2)$	518	79,08 %	—
Ba	137	20,92 „	21,32 %
	655	100,00	

Hieraus folgt die Formel:

$$(C^8H^5Br(NO^2)O^2)^2Ba + 3H^2O.$$

2. Paranitrobromtoluylsaures Calcium.

Darstellung. Die aus dem krystallisirten Barytsalze erhaltene Säure wurde wie oben mit pulverisirtem Doppelspath behandelt.

Aus der erhaltenen Lösung wurden kleine warzenförmige Aggregate abgeschieden, die auch nach dem Umkrystallisiren wieder auftraten. Die Analyse ergab folgendes:

Wasserbestimmung. Angewandte lufttrockne Substanz = 0,6790 Gr. Durch Trocknen bei 130° zeigte sich ein Verlust von 0,0579 Gr. H^2O, dies entspricht 8,53 % H^2O.

Baryumbestimmung. Es wurden 0,3285 Gr. wasserfreien Salzes dazu genommen. Mit dem durch oxalsaures Ammoniak hervorgebrachten Niederschlage wurde wie bekannt verfahren und nach wiederholtem Glühen vor dem Gebläse selbiger als CaO bestimmt.

Es resultirten 0,0336 Gr. CaO oder 0,0240 Gr. Ca = 7,30 % Ca.

a) für das wasserhaltige Salz

		berechnet	gefunden
$2(C^8H^5Br(NO^2)O^2)$	518	84,64 %	—
Ca	40	6,54 „	—
$3H^2O$	54	8,82 „	8,53 %
	612	100,00	

b) für das wasserfreie Salz

		berechnet	gefunden
$2(C^8H^5Br(NO^2)O^2)$	518	92,83 %	—
Ca	40	7,17 „	7,30 %
	558	100,00	

Dieser Procentgehalt berechtigt zu der Formel:

$$(C^8H^5Br(NO^2)O^2)^2Ca + 3H^2O.$$

3. Einwirkung von Natrium auf Monobromxylol.

Dixylyl.

Nach dem Vorgange von Kolbe [1], Frankland [2] und Wurz [3], welche durch Einwirkung der Alkalimetalle auf die Chlorwasserstoffsäure Aether, die bei den gewöhnlichen Metamorphosen der Verbindungen der Fettsäurereihe unangegriffenen Reste oder Radicale isolirten, suchten Cannizzaro und Rossi [4] dieses Verfahren auf die Chlorwasserstoffsäure Aether des Benzyl- und Cuminalkohol anzuwenden. Sie erhielten dabei die Kohlenwasserstoffe Benzyl = $C^{14}H^{14}$ und Cuminyl = $C^{20}H^{26}$; sie betrachteten diese als die Radicale obiger Alkohole, die sich zu letzteren verhalten, wie das Aethyl zum Aethylalkohol.

Fittig schloss sich bei der Darstellung des von ihm anfänglich Phenyl genannten Kohlenwasserstoffs ihrer Anschauungsweise an. Die genaueren Studien der Zersetzungspro-

---

1) Ann. 69, 279 u. 259.
2) ibid. 71, 171 u. 213; 74, 41.
3) ibid. 93, 112; 96, 366.
4) ibid. 121, 250.

dukte des Phenyls veranlassten ihn aber bald zu der Annahme, dass dasselbe in nicht so einfacher Beziehung zu der Phenylgruppe stehe, vielmehr aus derselben herausgetreten sei und einer ganz andern Gruppe von Kohlenwasserstoffen angehöre. Auf die Bildung und Zusammensetzung des Phenyls Bezug nehmend, gab er ihm den bezeichnendern Namen Diphenyl. Diesem Kohlenwasserstoffe folgten bald analog constituirte in dem Dibenzyl und letzterem isomeren Ditolyl, die durch Einwirkung von Natrium auf die entsprechende Monobromverbindung des Toluols erhalten wurden.

Durch die Darlegung der Existenz dieser beiden Isomeren wurden sowohl die von Kekulé als auch von Beilstein und Geitner angestellten Versuche über isomere einfach gechlorte und gebromte Toluole auf das schönste bestätigt. Hohes Interesse gewährten diese Verbindungen dadurch, dass aus der Art und Weise ihrer Bildung sich begründete Schlüsse über ihre Constitution und der Ursache ihres verschiedenen Verhaltens ziehen liessen. Dadurch, dass man dem Cl und Br in Betreff ihrer Lagerung zu dem Benzol- oder dem Methylkerne verschiedene Stellungen anwies, konnte schon im Voraus bestimmt werden, welcher von beiden isomeren Kohlenwasserstoffen aus der Behandlung der Monobromtoluole mit Natrium hervorgehen würde. Jetzt erst war man im Stande, den isomeren Benzylen von Märker [1]) und dem Isobenzyl von Michaelson und Lippmann [2]) ihre rechte Stellung anzuweisen.

Bei der Darstellung des Dixylyls wurde im allgemeinen das von Cannizzaro und Rossi eingeschlagene Verfahren in Anwendung gebracht, welches von Fittig praktischer Vortheile wegen und um eine möglichst grosse Ausbeute zu erzielen verschiedentlich modificirt ist.

Am bequemsten und vortheilhaftesten wird dabei in folgender Weise verfahren. Man bringt in den Kolben, worin die Abscheidung des Dixylyls vor sich gehen soll, zuerst den

[1]) Zeitschr. für Chem. N. F. I, 225.
[2]) Ann. Supplem. IV, 113.

Kohlenwasserstoff, den man als Verdünnungsmittel anwenden will. Hierzu eignet sich am besten wasserfreies Benzol. Diesem setzt man dann das in ganz dünne Scheiben geschnittene Natrium zu, welches im Ueberschuss vorhanden sein muss, wie sich für die beste Ausbeute als am zweckmässigsten ergeben hat.

Man erwärmt auf dem Wasserbade bei etwa 40°, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr beobachtet wird. Ist auf solche Weise alles Wasser entfernt, so setzt man nach dem Erkalten das Monobromxylol hinzu und erwärmt von neuem auf dem Wasserbade. Im Falle die Erwärmung bei der Reaction so zunehmen sollte, dass die Flüssigkeit zum Sieden kommt, ist es gerathen, den Kolben durch eine lange gebogene Glasröhre mit einer trocknen Vorlage in Verbindung zu setzen. Ist die Reaction beendet, so wird die Flüssigkeit in einem Kohlenofen abdestillirt.

Dieses Verfahren hat sich hiebei vortheilhafter herausgestellt als das Ausziehen mit Benzol. Hat man den Kohlenwasserstoff, der als Verdünnungsmittel angewendet wurde, übergetrieben, so wird die rückständige ölige Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurde bei einer Temperatur von 290–295° ein farbloses stark lichtbrechendes Liquidum von nicht unangenehmem Geruche erhalten.

Eine ausgeführte Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,2205 Gr. Substanz gaben 0,1815 Gr. H^2O und 0,7405 Gr. CO^2, entsprechend 9,14 % H und 91,58 % C.

	berechnet		gefunden
C^{16}	192	91,43 %	91,58 %
H^{18}	18	8,57 „	9,14 „
	210	100,00	

Die berechneten Zahlen schliessen sich also der Formel an:

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} = \text{Dixylyl.}$$

Es sei hier kurz noch darauf aufmerksam gemacht, dass das von Vollrath [1]) aus dem Chlortolyl erhaltene Ditolyl mit dem von mir dargestellten Dixylyl nur isomer, jedoch keineswegs identisch sein kann. Beide Verbindungen müssen vielmehr zueinander in demselben Verhältnisse stehen, wie die beiden von Fittig [2]) abgeschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe Dibenzyl und Ditolyl (aus Monobromtoluol), bei denen, abgesehen von der Verschiedenheit sonstiger Eigenschaften, ihre Aggregatzustände zur Genüge darthun, dass man es mit ganz verschiedenen Substanzen zu thun hat. Nach obiger Analogie können die Eigenschaften des Ditolyl (aus Chlortolyl) und des Dixylyls nicht so ineinander verschwimmen, wie dies aus einer Vergleichung der von Vollrath und mir angestellten Beobachtungen hervorgeht.

Es lässt sich daher annehmen, dass das von Vollrath angewandte Chlortolyl nicht ganz frei von Chlortoluol war und daher sein Ditolyl eine nicht unbedeutende Menge Dixylyl beigemischt enthielt, wodurch vielleicht auch der flüssige Aggregatzustand bedingt sein könnte, so dass das Ditolyl aus Monochlorxylol ähnlich dem Dibenzyl eine feste Verbindung sei. Hierfür spricht auch der Umstand, dass das Ditolyl von dicker ölförmiger Consistenz war, während meine leichter als Wasser und sehr dünnflüssig ist, wie das von Fittig abgeschiedene Ditolyl.

Mit der Untersuchung der Oxydationsprodukte bei Behandlung des Dixylyls mit Kalium, Bichromat und Schwefelsäure bin ich gegenwärtig beschäftigt und soll darüber später berichtet werden.

---

[1]) Dessen Dissertat. p. 25.

[2]) Ann. 132, 201; 139, 178.

II.

Dibromxylol.

Bei der Darstellung des Monobromxylols wurde ich zufälliger Weise auf eine feste Bromverbindung des Xylols geführt. Zur völligen Reinigung derselben von eingeschlossenen ölförmigen Produkten wurde dieselbe wiederholt mit Fliesspapier abgepresst und hierauf in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung sowohl als auch bei freiwilliger Verdunstung derselben schied sich die Substanz in langen breiten perlmutterglänzenden Krystallblättchen wieder aus, die denen des Monobromcumol täuschend ähnlich sahen. Das geeignetste Verfahren der Darstellung dieser Verbindung soll im Folgenden angegeben werden.

Man lässt in reines bei 139° siedendes Xylol mittelst einer engen Capillarröhre, die in eine möglichst feine Spitze ausgezogen ist, langsam Br einfliessen (eintröpfeln). Dies wird am besten dadurch bewerkstelligt, dass man die das Xylol enthaltende Retorte mit einem luftdichtschliessenden Korke versieht, durch den der längere Schenkel des Haarröhrchens geführt wurde. Man lässt den letzteren nicht ganz in das Xylol eintauchen, damit das schwerere Br die ganze Flüssigkeit zu passiren hat. Der kürzere Schenkel wird bis auf den Grund des höher aufgestellten Bromgefässes geführt. Ist so alles vorbereitet, so wird durch Saugen am Retortenhalse ein luftverdünnter Raum hergestellt, den das übersteigende Br auszugleichen sucht. Da man bei Unterbrechung der Operation durch unvorsichtiges Zerbrechen der Capillarröhre vor der Menge gebildeter Bromwasserstoffsäure, welche die Retorte erfüllt, die Luft selbst nicht mehr aussaugen kann, so muss man sich in diesem Falle eines Aspirators bedienen.

Man muss hiebei mit einem Aequivalent Xylol vier Aequivalente Br in Wechselwirkung treten lassen, wie sich aus folgender Formelgleichung ersehen lässt:

$$\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right. + 4\text{Br} = \text{C}^6\text{H}^2\text{Br} \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right. + 2\text{HBr}.$$

Die im reichlichen Maasse sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure lässt man in einer kalt gehaltenen Vorlage von Natronlauge absorbiren.

Ist die Reaction zu Ende, so schüttelt man nach einigem Stehen die Flüssigkeit mit Natronlauge, um die Bromwasserstoffsäure und das unangegriffene Brom zu entfernen. Beim Verdünnen mit Wasser sinkt dann das schwere ölförmige Produkt zu Boden. Man giesst die Flüssigkeit ab und wäscht wiederholt mit Wasser aus. Beim Entwässern mit Chlorcalcium erstarrt beim Schütteln gewöhnlich die ganze Masse. Dies suchte ich durch Zusatz von etwas Xylol zu vermeiden. Nach vollständigem Entwässern durch Umschütteln und gleichzeitigem Erwärmen mit Chlorcalcium wurde das abgehobene Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Hat man das Xylol übergetrieben, so steigt der Quecksilberfaden rasch bis zum Siedepunkte des Monobromxylols. Sind dann nur wenige Tropfen übergegangen, so beginnt ein abermaliges rasches Steigen des Thermometers und die Hauptmasse geht bei 255—256° über. Das Destillat wurde sogleich fest, denn sein Erstarrungspunkt liegt schon bei 69°.

Vor allen kam es mir nun darauf an, zu zeigen, welche Bromverbindung des Xylols ich unter Händen hatte. Die längere Zeit über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt. Eine Verbrennung und Brombestimmung gaben folgende Resultate:

0,4535 Gr. Substanz gaben 0,6073 Gr. CO^2 und 0,1265 Gr. H^2O, entsprechend 36,52 % C und 3,09 % H.

0,4915 Gr. Substanz gaben 0,7032 Gr. AgBr.

		berechnet	gefunden
C^8	96	36,37 %	36,52 %
H^8	8	3,03 „	3,09 „
Br^2	160	60,60 „	60,87 „
	264	100,00	

Die Analysen schliessen sich der Formel an:

$$(C^6H^2Br^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right) = \text{Dibromxylol.}$$

Nachdem von mir, wie oben angegeben, die feste Dibromxylol-Verbindung erhalten war, wurde auf Veranlassung Fittig's von Mattheides dieselbe Verbindung aus dem synthetisch dargestellten Dimethylbenzol bereitet.

Es konnte dies insofern von Interesse sein, um durch Vergleichung beider die vollkommene Identität des von ersterem synthetisch dargestellten Dimethylbenzol mit dem durch Destillation aus dem Steinkohlentheeröl erhaltenen Xylol nachzuweisen. Während die Monobromverbindungen sich ganz gleich verhalten, so zeigte sich hier eine, wenn auch geringe Differenz in den Schmelzpunkten, obwohl sie mit reinen Substanzen von ganz gleicher Krystallform und auch gleichen Löslichkeitsverhältnissen unter denselben Bedingungen gleichzeitig beobachtet wurden.

Dibromxylol. Schmelzpunkt 72° (Mattheides),
„ „ 69° (Ahrens),
Differenz 3°.

Derivate des Dibromxylols.

1. Dibromnitroxylol.

Die Beobachtung der Abweichung beider Dibromxylole in ihren physikalischen Eigenschaften gab Veranlassung zu der Darstellung des Dibromnitroxylols, da es sehr wahrscheinlich schien, hiebei eine grössere Differenz in den Schmelzpunkten beider Verbindungen auftreten zu sehen.

Zur Nitrirung wurde ein und dieselbe Salpetersäure unter gleichen äussern Einflüssen angewandt.

Zur Darstellung des Dibromnitroxylols wurde wasserfreies Dibromxylol in einem kleinen Kolben mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht. Die Reaction beginnt erst ganz allmählig, wird jedoch bei geringer Wärmezufuhr heftiger und in kurzer Zeit tritt eine klare Lösung ein. Die Nitrirung ist nun als beendet anzusehen. Der Inhalt des Kolbens wird in wenig Wasser gegossen, wobei das Nitroprodukt als weisse pulverige Masse ausgefällt wird. Es wurde auf einem Filter gesammelt und mit wenigem Wasser ausgewaschen. Dieses rohe Dibromnitroxylol war aber durch höhere Nitroverbindungen sehr verunreinigt, wie Krystallisation und Schmelzpunktbeobachtungen zeigten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren gelang es jedoch, endlich die Hauptmasse des löslichen Theils in schönen langen farblosen Nadeln auskrystallisirt zu sehen, die constanten Schmelzpunkt zeigten. Die abgeschiedenen schwerlöslicheren Verbindungen sonderten sich bald in zwei Portionen. Der Schmelzpunkt der schwerlöslichsten lag bei etwa 260°. Die geringen Mengen von Substanz erlaubten es nicht, letztere weiter untersuchen zu können.

Mattheides hatte zur Reindarstellung seiner Bromverbindung dieselben Operationen unternommen. Nachdem die schwerlöslicheren Stoffe durch Umkrystallisiren entfernt waren, schied sich auch sein Derivat in eben solchen Nadeln aus, die in ihren chemischen Eigenschaften nicht von einander zu unterscheiden waren. Gleichzeitig beobachtete Schmelzpunktbestimmungen gaben folgendes Resultat:

Dibromnitroxylol 112° (Mattheides),
„ 108° (Ahrens),

Differenz 4°.

Obwohl wir gegenwärtig noch nicht daran denken können, mit Bestimmtheit die Lagerung der Atome in den Molekulen aus den Metamorphosen und Eigenschaften isomerer Verbindungen anzugeben, namentlich bei solchen Substanzen,

die nur in ihren physikalischen Eigenschaften differiren, so lässt sich doch in Anschluss der Theorie von Kekulé über Gleich- oder Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns einiges Licht darüber verbreiten.

Wie schon oben erwähnt, lässt sich der Grund in keinem andern suchen, als in der Vertretung verschiedener Wasserstoffatome durch die eintretenden Elemente. In vorliegendem Falle liesse sich nun annehmen, dass die ungleichwerthigen Wasserstoffatome durch ihre absolute Stellung, die sie den substituirenden Elementen einräumen, diese Verschiedenheit bedingten.

Analysen des Dibromnitroxylol.

Eine ausgeführte Verbrennung und Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,2075 Gr. Subst. gaben 0,2335 Gr. $C O^2$ und 0,0440 Gr. H^2O, entsprechend 30,74 % C und 2,35 % H.

Die zur Brombestimmung angewandte Substanz = 0,220 Gr. gab 0,2695 Gr. Ag Br oder 52,09 % Brom.

		berechnet	gefunden
C^8	96	31,07 %	30,74 %
H^7	7	2,26 „	2,35 „
Br^2	160	51,78 „	52,09 „
N	14	4,53 „	—
O^2	32	10,36 „	—
	309	100,00	

2. Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Dibromxylol.

Paradibromtoluylsäure.

Nach der Angabe von Beilstein und Geitner [1]) lässt sich das Dichlortoluol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Dichlordracylsäure überführen.

[1]) Zeitschr. für Chem. N. F. II, 307.

Zur sichern Nachweisung ihrer Existenz wurden von Neuhof [1]) die Untersuchungen darüber wieder aufgenommen.

Aber selbst nach wochenlangem Erhitzen von Dichlortoluol mit dem Oxydationsgemische wurde fast die ganze Menge des Derivates durch Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen wieder gewonnen und aus der eingedampften Sodalösung schied Chlorwasserstoffsäure nicht die geringste Spur einer Säure aus. Zu denselben negativen Resultaten wurde Koenig [2]) geführt, der auf eben demselben Wege aus dem Dibromtoluol die entsprechende Dibromtoluylsäure gewinnen wollte. Nach tagelangem Oxydiren wurde dabei nicht einmal eine Farbenveränderung bemerkbar.

Es schien hiemit der Beweis der Nichtexistenz dieser Säuren dargethan zu sein. Um so auffallender war die Abhandlung von Pieper [3]), der aus dem Chlorderivate $C^7H^6Cl^8$ durch Einwirkung von weingeistiger Natronlösung wollte Chlordracylsäure erhalten haben nach der Gleichung

$$C^7H^6Cl^8 + 4NaOHO = C^7H^4Cl^4 + 4NaCl + 3H^2O + O.$$

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich die abgeschiedene Chlorverbindung durch den frei gewordenen Sauerstoff zu Chlordracylsäure oxydirt haben soll.

Die Nichtoxydirbarkeit des Dichlortoluol führte bald zur Erweiterung der Ansicht von Kekulé. Man glaubte den Grund dieses abweichenden Verhaltens darin gefunden zu haben, dass man annahm, die chemische Action des Methylkernes sei durch die beiden negativen Elemente so sehr abgestumpft, dass er gegen den einwirkenden Sauerstoff indifferent geworden sei. Hiergegen spricht jedoch die Darstellung der Trichlordracylsäure aus dem Trichlortoluol von Janasch [4]). Es ist kein Grund vorhanden, warum die Anziehung des Methylkernes nicht mit der Anzahl der negativen Atome correspondiren soll. Weitere Untersuchungen

[1]) Dessen Dissert.
[2]) Dessen Dissert.
[3]) Ann. 142, 304.
[4]) Ann. 142, 301.

werden uns hoffentlich darüber Aufklärung geben. Vollrath [1]) gelang es ebenfalls, aus dem Dichlorxylol die entsprechende Parasäure zu gewinnen. Dies liess sich mit der obigen Ansicht auch gut in Einklang bringen, da bei dem Xylol zwei Seitenketten auftreten, wovon sich auch nur die eine oxydiren lässt. Ein Substitutionsprodukt der Terephtalsäure zu erhalten, war bis jetzt nicht möglich und wird auf diesem Wege auch wohl nicht dargestellt werden können. Ich hatte es mir nun zur Aufgabe gemacht, die der Paradichlortoluylsäure entsprechende Paradibromtoluylsäure darzustellen, um die Versuche von Vollrath zu erweitern.

Darstellung der Paradibromtoluylsäure.

20 Gr. Dibromxylol wurden mit 40 Gr. doppeltchromsaurem Kali und 60 Gr. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt waren, in einen kleinen Kolben gegeben, der mit senkrecht angebrachtem Kühler verbunden war. Selbst durch schwaches Erhitzen wurde ein derartiges Stossen veranlasst, dass sich die Substanz der Oxydation entzog, ja sogar oben aus dem Kühler geschleudert wurde. Diesem Uebelstande suchte ich dadurch abzuhelfen, dass ich die entwickelten Gase durch an den Kühler befestigte Röhren in eine Flasche mit Wasser leitete. Durch den höheren Druck, dem die Gase ausgesetzt waren, wurde zugleich die Substanz zurückgehalten.

Die Einwirkung konnte bald an der Veränderung der Farbe der Flüssigkeit erkannt werden, die nach vier bis fünf Tagen in eine tief grüne überging. Auch setzte sich die gebildete Säure an den Hals des Kolbens fest an, bei einer Temperatur, bei der das Dibromxylol schon längst flüssig ist. Durch Umschütteln wurde die oben angesetzte Säure wieder mit der Oxydationsflüssigkeit in Berührung gebracht. Bei Verstärkung der Flamme wurde bis zum achten Tage die Operation fortgesetzt. Alle Oeltropfen waren nun verschwunden und liessen die Beendigung der Reaction deutlich erkennen.

---

[1]) Dessen Dissert.

Nach dem Erhalten wurde die Flüssigkeit abfiltrirt. Der Rückstand bildete eine unscheinbare fest zusammengeballte Masse. Diese enthält die Säure zum grössten Theil an Chromoxyd gebunden. Durch die schwere Zersetzbarkeit dieses Salzes kann die Säure leicht übersehen werden.

Die Masse wurde möglichst fein gerieben und wiederholt mit kleinen Portionen von kohlensaurem Natron ausgekocht. Hiebei fand ein heftiges Stossen statt, welches jedoch durch fortwährendes Umschütteln vermieden werden kann. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis im Filtrat durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällung von Säure mehr bemerkbar war.

In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, auch in kaltem Alkohol ist ihre Löslichkeit nicht beträchtlich, während sie von siedendem in grosser Menge gelöst wird.

Aus mit Wasser verdünntem Alkohol scheidet sie sich in mikroskopischen Nadeln aus, die concentrisch aneinander gereiht waren. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 185—186° beobachtet.

Die aus dem krystallisirten Barytsalze abgeschiedene Säure wurde analysirt.

Verbrennung:

0,2115 Gr. gaben 0,2498 Gr. $C\Theta^2$ und 0,0220 Gr. $H^2\Theta$.

		berechnet	gefunden
C^8	96	32,65 %	32,19 %
H^6	6	2,04 „	2,24 „
Br^2	180	54,42 „	—
Θ^2	32	10,89 „	—
	294	100,00	

Salze der Paradibromtoluylsäure.

1. Paradibromtoluylsaures Baryum.

Dasselbe wurde in der bekannten Weise durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Der

überschüssige Baryt wurde abfiltrirt und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach kurzem Stehen schon krystallisirte das Salz in langen seidenglänzenden Nadeln aus.

Wasserbestimmung. In Anwendung kamen dabei:

0,2538 Gr. lufttrocknen Salzes.

Die Substanz wurde nach längerem Stehen über Schwefelsäure bei 130° im Luftbade getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

Es ergab sich ein Wasserverlust von 0,0475 Gr. H_2O, entsprechend 18,73 % H_2O.

Baryumbestimmung. 0,1818 Gr. wasserfreien Salzes wurden mit schwefelsaurem Ammoniak gefällt und ergaben 0,0580 Gr. $BaSO_4$ oder 18,75 % Ba.

a) für das wasserfreie Salz

		berechnet	gefunden
$2(C_8H_5Br_2O_2)$	885	66,22 %	—
Ba	137	15,48 „	—
$9H_2O$	162	18,30 „	18,73 %
	592	100,00	

b) für das wasserfreie Salz

		berechnet	gefunden
$2(C_8H_5Br_2O_2)$	586	91,06 %	—
Ba	137	18,94 „	18,75 %
	723	100,00	

Auch wurde mit diesem Barytsalze eine Brombestimmung vorgenommen.

0,1260 Gr. Subst. gaben 0,1305 Gr. AgBr.

		berechnet	gefunden
C_8	96	26,55 %	—
H_5	5	1,38 „	—
Br_2	160	44,26 „	44,07 %
O_2	32	8,87 „	—
Ba	68,5	18,94 „	—
	361,5	100,00	

Diese Analysen berechtigen zu der Formel:

$$(C_8H_5Br_2O_2)_2Ba + 9HO_2.$$

2. Paradibromtoluylsaures Silber.

Die Lösung des krystallisirten Baryumsalzes wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt und das schwerlösliche Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Chlorsilber und die ausgeschiedene Säure wurden miteinander auf ein gewogenes Filter gebracht und schliesslich die Säure mit siedendem Alkohol ausgewaschen.

0,2320 Gr. Subst. gaben 0,0804 Gr. AgCl = 0,0605 Gr. Ag = 26,12 % Ag.

	berechnet		gefunden
($C^8H^5Br^2O^2$)	293	73,72 %	—
Ag	108	26,28 „	26,12 %
	411	100,00	

Es ergiebt sich hieraus die Formel: $(C^8H^5Br^2O^2)Ag$.